

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3640086 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 40 086.6
㉑ Anmeldetag: 24. 11. 86
㉒ Offenlegungstag: 23. 7. 87

㉓ Int. Cl. 4:
C23 C 30/00
A 44 C 27/00
// C23C 14/34, 14/30,
B24B 31/00,
G02C 5/00

Erfindungseigentum

DE 3640086 A1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
16.01.86 CH 00 139/86-1

㉔ Anmelder:
Balzers Hochvakuum GmbH, 6200 Wiesbaden, DE

㉕ Erfinder:
Bergmann, Erich, Dr., Mels, CH; Nüesch, Peter,
Balzers, LI

⑤④ Dekorative schwarze Verschleisschutzschicht

Bisherige schwarze Schichten für Gebrauchsgegenstände - meist als Kohlenstoffschichten oder poröse Metallschichten ausgebildet - weisen eine mangelhafte Verschleißfestigkeit und Oberflächengüte auf. Die erfindungsgemäßen widerstandsfähigen hochglänzenden schwarzen Schichten bestehen aus Oxykarbonitriden, wobei der Anteil des Sauerstoffs in der Schicht wesentlich größer ist als der Anteil des Kohlenstoffs.

Vorzugsweise besteht die Schicht aus einem Oxykarbonitrid einer Legierung von Ti, Zr und Hf, wobei der Sauerstoffanteil zwischen 40 und 60 Atomprozenten liegt.

Anwendung der Erfindung vor allem für dekorative Gebrauchsgegenstände, z. B. Uhrengehäuse.

DE 3640086 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Dekorative schwarze Verschleißschuttschicht aus Oxykarbonitriden von Metallen der Gruppen 4b des periodischen Systems der chemischen Elemente, **dadurch gekennzeichnet**, dass der in Atomprozenten gemessene Sauerstoffanteil den Anteil des Stickstoffs und des Kohlenstoffs in der Schicht überwiegt.
2. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffanteil zwischen 40 und 65 Atomprozenten beträgt.
3. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall aus einer Legierung von Titan, Zirkon oder Hafnium besteht.
4. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall Titan ist.
5. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoffgehalt in Atomprozenten gemessen das 0,95 bis 1,5-fache des Metallgehaltes beträgt.
6. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Zahl der Stickstoffatome zur Zahl der Sauerstoffatome in der Schicht zwischen 0,1 und 0,4 liegt.
7. Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Zahl der Kohlenstoffatome zur Zahl der Stickstoffatome in der Schicht 0,6 bis 2 beträgt.
8. Gegenstand mit aufgebrachtter Verschleißschuttschicht nach Anspruch 1.

Beschreibung

Das Schwärzen von Metallgegenständen durch unterstöchiometrische Oxidüberzüge ist ein seit langem bekannter Prozess. So werden z.B. Schneidwerkzeuge aus Schnellstahl mittels Wasserdampf "angelassen", d.h. sie werden dabei einer Oxydation in einer sehr dünnen oberflächennahen Zone unterworfen. Die so erzeugte schwarze Oxidschicht erhöht manchmal etwas die Verschleissfähigkeit, indem sie den sogenannten Adhäsionsverschleiss verringert. Bekannt sind weitere ähnliche Verfahren, die teilweise mit einer Phosphatierung verbunden werden. Wie der Fachmann weiss, führen alle diese bekannten Verfahren zu Schichten, die wohl für rein dekorative Zwecke, nicht aber für echten Verschleisschutz geeignet sind; sie sind zu wenig widerstandsfähig sowohl gegenüber chemischen Angriffen als auch gegenüber mechanischem Abrieb. Diese Verfahren werden daher seit Jahrzehnten kaum mehr verwendet. Auch das sogenannte Schwarzeloxieren fällt in diese Kategorie. Die heute üblichen schwarzen dekorativen Verschleißschuttschichten werden galvanisch erzeugt und sind meist Schwarzchrom oder Schwarzni-kelschichten, das sind Cermets (Gemische von Metall mit keramischem Material) der betreffenden Metalle mit ihren Oxiden, die aufgrund ihrer geringen lichtstreuenden Wirkung den Eindruck von Schwarzfärbung ergeben. Solche Beschichtungen weisen bekanntlich immer noch grosse Mängel bezüglich Verschleissfestigkeit, Oberflächengüte und Hautverträglichkeit auf.

Es ist auch bekannt, dass man mit Verbindungen des Titans Schichten verschiedenartiger Färbung erzielen kann, vom goldgelben Titanitrid und auberginefarbenen bis braunen Karbonitriden bis zu den blauen Oxiden sogenannter Magnelliphasen. Charakteristisch für alle diese Schichten ist ihre Buntheit. Es war jedoch bisher

nicht möglich, auf dieser Basis schwarze Schichten zu erzeugen; nur hellgraue Schichten liessen sich (mit Karbiden) allenfalls herstellen.

Schliesslich war es auch bekannt, dekorative Kohle-schichten auf Gegenständen aufzubringen, indem Kohlenstoff mittels Kathodenzerstäubung als relativ lockere Schicht auf den Oberflächen der Gegenstände niedergeschlagen wurde. Diese Schichten waren besser als die ebenfalls schon viel früher bekannten Schichten, die durch Aufdampfen von Metallen, z.B. Platin, in einem die verdampften Moleküle stark streuenden Restgas erhalten wurden und die wegen ihrer viele Hohlräume aufweisenden Struktur (Porosität) ebenfalls schwarz erschienen. Alle bekannten schwarzen Schichten stellten aber wegen der zu geringen mechanischen Widerstandsfähigkeit für Anwendungsfälle, in denen mit einer grösseren mechanischen Beanspruchung während der Gebrauchsdauer gerechnet werden muss, also z.B. insbesondere für Anwendungen für Gegenstände des täglichen Gebrauchs, keine echte Lösung dar.

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, schwarze Verschleißschuttschichten bereit zu stellen, die hart und haftfest sind und auch dekorativen Ansprüchen genügen, insbesondere Schichten mit glatter Oberfläche, die über grössere Flächen mit gleichmässiger Tönung aufgebracht werden können. Diese erfindungsgemässen schwarzen Verschleißschuttschichten, welche aus Oxykarbonitriden von Metallen der 4b-Gruppe des periodischen Systems der chemischen Elemente bestehen, sind dadurch gekennzeichnet, dass der in Atomprozenten gemessene Sauerstoffanteil den Anteil des Stickstoffs und des Kohlenstoffs in der Schicht überwiegt.

Für die Durchführung der Erfindung als besonders geeignet haben sich die Oxykarbonitride des reinen Titans und von Legierungen von Titan, Zirkon und Hafnium erwiesen. Es sind Sauerstoffgehalte empfehlenswert, die zwischen 40 und 65 Atomprozenten der Schicht insgesamt liegen bzw. das 0,95 bis 1,5-fache des Metallgehaltes betragen. In weiterer Ausgestaltung der Erfindung wird ferner vorgeschlagen, das Verhältnis der Zahl der Stickstoffatome zur Zahl der Sauerstoffatome in der Schicht zwischen 0,1 und 0,4 und das Verhältnis der Zahl der Kohlenstoffatome zur Zahl der Stickstoffatome zwischen 0,6 bis 2 zu wählen.

Nachfolgend soll die Erfindung noch anhand von einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

In einer Anlage zum Beschichten von Werkstücken mittels Kathodenzerstäubung werden Kathoden aus reinem Titan eingesetzt, die Halterungen mit den zu beschichtenden Werkstücken beladen und die Anlage auf ein Vakuum von etwa 0,01 Pascal ausgepumpt. Sodann werden die Oberflächen der Werkstücke einer Reinigung unterzogen, indem die Anlage bis auf einen Druck von etwa 2,8 Pascal mit Argon gefüllt wird und eine elektrische Gasentladung zwischen den Werkstücken und einer Hilfselektrode bzw. der Wand der Vakuumkammer durchgeführt wird. Für eine nachfolgende Beschichtung werden Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid hinzugelassen und der Argonfluss gesenkt, bis etwa folgende Partialdrücke des Gasgemisches (welche z.B. mittels eines Massenspektrometers in einem Referenzvolumen gemessen werden können) erreicht sind:

Argon	$3,2 \cdot 10^{-5}$ mbar
Sauerstoff	$3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar
Stickstoff/Kohlenmonoxid	$3,5 \cdot 10^{-7}$ mbar
Kohlendioxid	$1,2 \cdot 10^{-8}$ mbar

BEST AVAILABLE COPY

Der Gesamtdruck beträgt ca. 0,9 Pa.

Um nun die Werkstücke mittels Kathodenzerstäubung zu beschichten, werden die Kathoden an ein negatives Potential von 700 V gegenüber den Werkstücken gelegt, und beim angegebenen Druck der Gasatmosphäre in der Beschichtungskammer eine elektrische Gasentladung mit einer Stromstärke von etwa 30 mA pro cm² der Kathodenfläche gezündet. Dabei werden von der Oberfläche der Titankathoden Titanatome abgestäubt. Auf dem in einem Abstand von beispielsweise 8 cm angeordneten Werkstückoberflächen werden dann infolge der Anwesenheit der reaktiven Gasatmosphäre Schichten niedergeschlagen, die aus Verbindungen des Titan mit Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff bestehen. Diese Schichten sind im Vergleich zu den oben erwähnten bisher bekannten Schichten pechschwarz und gleichzeitig hart und haftfest. Im beschriebenen Ausführungsbeispiel konnten in etwa 20 Minuten Beschichtungszeit derartige Schichten von 0,6 µm Dicke hergestellt werden. Ihre optischen Eigenschaften, gemessen im Koordinatensystem CIELAB der Commission Internationale d' Eclairage sind:

$$\begin{aligned} L &= 38,3 \\ a &= -3,2 \\ b &= +1,8 \end{aligned}$$

Uhrenbänder, die so beschichtet wurden, wurden folgendem Verschleiß- und Korrosionstest unterzogen:

Die beschichteten Werkstücke wurden in einen mit einem Gemisch von 700 g Seesand, 250 g Sockieselstein, 500 cm³ Wasser, 10 cm³ Detergentien gefüllten Polierautomat sechs Stunden lang einer Rotation (Drehgeschwindigkeit 42 U/min) unterworfen.

Danach wurden die Werkstücke mit künstlichem Schweiß (gemäß dem Vorschlag der Bundesanstalt für Materialprüfung der Bundesrepublik Deutschland) angespritzt und anschließend im gesättigten Dampf bei 60°C 72 Stunden gelagert.

Die Armbänder zeigten bei dieser Testbehandlung jedoch keine Veränderung.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel wurde in einer Anlage zum Ionenplattieren von Werkstücken durch Elektronenstrahlverdampfung (wie sie z.B. in US-PS 44 48 802 beschrieben ist) der Verdampfungstiegel mit Hafniumtablets gefüllt, sodann die Anlage mit Uhrenbändern vom "milanais"-Typ aus "Hastelloy" einer Legierung bestehend aus 53% Ni, 23% Fe und 1% Cr (Gewichtsprozent) welche zuvor sorgfältig (mittels Ionenätzen in einem Niedervoltbogen in Argon vom 0,08 Pa Druck gereinigt worden waren, beladen. Nach dem Ionenätzen wurde der Elektronenstrahlverdampfer eingeschaltet und das Hafnium eingeschmolzen. Während des Einschmelzens wurde die bereits zu Ionenätzen verwendete Niedervoltbogenentladung aufrechterhalten. Auch der Argondruck in der Anlage wurde auf 0,08 Pa belassen. Nachdem die Metallschmelze eine stabile Abdampfgeschwindigkeit aus dem Tiegel von 50 g/min erreicht hatte, wurde in die Kammer ein Gemisch von Sauerstoff und Kohlenmonoxid zugelassen und zwar im Verhältnis der Partialdrucke von 8 : 1 : 1. Der Gasfluss wurde auf 190 Standardkubikzentimeter/Minute eingeregelt und der Totaldruck im Aufdampfraum durch laufendes Abpumpen bei etwa 0,12 Pascal gehalten. Nach einer Stunde wurde zuerst der Elektronenstrahlverdampfer und dann der Niedervoltbogen abgeschaltet und schließlich der Gaseinlass unterbrochen. Beim Öffnen der Anlage fand sich auf den Armbändern eine

pechschwarze Schicht, die eine sehr gute Korrosions und Verschleißfestigkeit zeigte.

In einem dritten Beispiel wurden in einer Anlage zum Beschichten von Werkstücken mittels Kathodenzerstäubung vier Kathoden mit je 0,003 m² Fläche angeordnet, wovon zwei aus einer Legierung aus 99% Zirkonium und 1% Hafnium, eine dritte Kathode aus handelsüblichem Reintitan und die vierte aus einem Hartmetall aus 76 Gewichtsprozenten TiC, 12 Gewichtsprozenten Mo₂C und 12 Gewichtsprozenten Ni (bekannt als "Tizit FO 5T") bestanden.

Als Werkstücke wurden diesmal Brillenrahmen aus Monel und Neusilber, die zuvor nach bekannter Technik galvanisch mit einer 0,003 mm starken Nickelschicht versehen worden waren, verwendet. Nach dem üblichen Ionenätzen wurde Argon eingelassen bis ein Argondruck von 0,7 Pa erreicht war. Darauf wurden die Kathoden gezündet, wobei an den beiden erstgenannten ein Strom von je 8 Ampere, auf der dritten Kathode ein Strom von 9 Ampere und auf der vierten Kathode ein Strom von 5 Ampere eingestellt wurde. Das Drehgestell, auf dem die Werkstücke in diesem Beispiel befestigt waren, drehte sich mit einer Geschwindigkeit von 4 Umdrehungen/Minute. Es wurden sodann Sauerstoff und Stickstoff im Verhältnis von 3 : 1 eingelassen.

Nach etwa 10 Minuten wurden die Kathoden wieder abgeschaltet. Auf den Brillengestellen fand sich dann eine 0,001 mm dicke schwarze Schicht, die eine Vickershärte von HV_{0,015} = 1100 aufwies. Ihre Zusammensetzung wurde mit energiedispersiver Röntgenanalyse bestimmt. Sie betrug in Gewichtsprozenten:

Ti	Zr	Hf	Mo	N	O	N	C
16,65	62,75	0,6	0,45	0,55	16,5	1,85	0,65%

Der Kohlenstoff in der Schicht rührt in diesem letztgenannten Beispiel nicht von einer Reaktion mit dem Gas in der Beschichtungskammer her, sondern stammt aus dem erwähnten Hartmetall der vierten Kathode.

Das Verfahren zur Herstellung der Schichten sind an sich bekannt und nicht Gegenstand vorliegender Erfindung. Z.B. können die Schichten mittels Kathodenzerstäubung aufgebracht werden.

Aber auch das Aufbringen der Schichten mittels anderer bekannter Verfahren der Beschichtungstechniken z. B. mittels des sogenannten Chemical Vapour Deposition (CVD) oder unter Benutzung aller bekannten Möglichkeiten des "Physical Vapour Deposition" (PVD) können erfolgreich angewendet werden.

BEST AVAILABLE COPY

- Leerseite -

BEST AVAILABLE COPY